

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316810

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 L 23/14

C 0 8 F 210/06

識別記号

F I

C 0 8 L 23/14

C 0 8 F 210/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-132176

(22) 出願日 平成9年(1997)5月22日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 岡山 千加志

千葉県市原市草刈1906番地ちはら台4-14-6

(72) 発明者 中島 隆則

千葉県市原市五井8890番地

(72) 発明者 秋田谷 真一

千葉県市原市菊間2897番地79

(72) 発明者 隅 祥高

千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プロピレン系ポリマーブレンドおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 透明性、難白化性および低温での耐衝撃性に優れた成形品用原料として好適なプロピレン系ポリマーブレンドおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 プロピレン系ポリマーブレンドは、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)とこのランダム共重合体(A)とは α -オレフィンの含有量が異なるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)とからなり、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度 $[\eta]_B$ が $1.3 \sim 3.5 \text{ dl/g}$ 、そのプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の極限粘度 $[\eta]_A$ に対する比が $0.5 \sim 1.3$ 、かつプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)とプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の極限粘度比と重量比との積 $([\eta]_B/[\eta]_A) \cdot (W_A/W_B)$ が $1.0 \sim 4.5$ の範囲にあることを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロピレン含有量が 90～99 重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)とプロピレン含有量が 55～90 重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)とからなり、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度 $[\eta]_B$ が 1.3～3.5 dl/g、プロピレン- α -オレフィン共重合体(B)とプロピレン- α -オレフィン共重合体(A)との極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$ が 0.5～1.3、かつプロピレン- α -オレフィン共重合体(A)とプロピレン- α -オレフィン共重合体(B)との極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$ とそれらの重量比 W_A/W_B との積 $([\eta]_B/[\eta]_A) \cdot (W_A/W_B)$ が 1.0～4.5、の範囲にあることを特徴とするプロピレン系ポリマーブレンド。

【請求項 2】 プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の含有量が、プロピレン系ポリマーブレンドの重量基準で 10～50 重量%である請求項 1 記載のポリマーブレンド。

【請求項 3】 平均粒径が 20～300 μm のチタン含有固体触媒成分、一般式 $\text{A}1\text{R}^1\text{X}_3$ (式中、 R^1 は炭素数 1～20 の炭化水素基を、X はハロゲン原子を表し、m は $3 \geq m > 1.5$ の正数である) で表される有機アルミニウム化合物、および一般式 $\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}(\text{OR}^4)_2$ (式中、 R^2 および R^4 は炭化水素基、 R^3 は炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基を示し、 $0 \leq X \leq 2$ 、 $1 \leq Y \leq 3$ 、 $1 \leq Z \leq 3$ かつ $X+Y+Z=4$ である) で表される有機ケイ素化合物を組み合わせた立体規則性触媒の存在下に、気相中においてプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させて全重量の 90～50 重量%のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を生成させる第 1 重合工程、次いでプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを第 1 重合工程とは組成比を変えて共重合させ、全重量の 10～50 重量%のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)を生成させる第 2 重合工程、の順に連続的に実施することを特徴とする、請求項 1 記載のプロピレン系ポリマーブレンドの製造方法。

【請求項 4】 チタン含有固体触媒成分の粒度の均一度が 2.0 以下である請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 有機アルミニウム化合物/有機ケイ素化合物(A1/Si)モル比が 1～10 である請求項 3 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレン系ポリマーブレンドに係り、さらに詳しくは、透明性、難白化性および低温での耐衝撃性に優れたプロピレン系ポリマーブレンドおよび気相重合によるその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン樹脂は比較的安価で、優れた熱的および機械的特性を有することから今日では多岐の分野にわたり使用されている。しかしながら、一般にプロピレンホモポリマーは高い剛性を有する反面、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性が劣っている。プロピレンホモポリマーの低温での耐衝撃性を向上させたものとして、まず最初にプロピレンホモポリマー成分を、次いでエチレン-プロピレンランダム共重合体成分を生成させたプロピレン系ブロック共重合体組成物が、自動車、家電分野等を始めとして各産業分野に広く採用されている。

【0003】 これらの従来から使用されているプロピレン系ブロック共重合体組成物は、耐衝撃性に優れた反面、ホモポリマーに比較して透明性が劣り、また衝撃時を受けた時の白化が大きい。プロピレン系ブロック共重合体組成物の衝撃白化の欠点を改良する方法として、これまで共重合体中のエチレンの含有量を増やす方法や、プロピレン系ブロック共重合体組成物にポリエチレンを添加する方法が提案されている。いずれの方法も衝撃白化性を改良するには優れた方法であるが、同時に製品の透明性が低下する。

【0004】 また、特開平 5-331327 号公報は、プロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレンランダム共重合体成分の極限粘度比のみを規定したプロピレン系ブロック共重合体組成物を含むポリマー組成物を、特開平 6-145268 号公報は、プロピレンホモポリマー成分の極限粘度、およびエチレン-プロピレン共重合体成分の極限粘度との極限粘度比およびエチレン-プロピレンランダム共重合体成分のエチレン含有量を規定したポリマー組成物を提案している。また、特開昭 56-72042 号公報や特開昭 57-63350 号公報は、少量のエチレンを含有したエチレン/プロピレン共重合体とエチレン/プロピレン共重合体とをブレンドしたポリオレフィン樹脂組成物を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これらのポリマー組成物の射出成形品のヘイズの測定結果からの衝撃白化性や透明性は、従来のプロピレン系ポリマーブレンドに比較して改善は見られるもののさらに改善の余地がある。また、ブレンド工程の採用は最終製品における各成分の分散性のばらつきにより、各種の特性にもばらつきが発生する可能性がある。

【0006】 本発明は、透明性、難白化性および低温での耐衝撃性などの諸特性のバランスの優れたプロピレン系ポリマーブレンドおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記目的達成のために鋭意研究を行った結果、プロピレン- α -オ

レフィンランダム共重合体(A)とこのランダム共重合体(A)とは異なる α -オレフィン含有量を有するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)とからなるプロピレン系ポリマーブレンドが、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度、両共重合体の極限粘度比およびこの極限粘度比と両共重合体の重量比との積が一定の範囲にある場合に、透明性、難白化性および低温での耐衝撃性のバランスが優れることを見出し、本発明を完成した。

【0008】本発明は、プロピレン含有量が90～99重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)とプロピレン含有量が55～90重量%であるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)とからなり、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度 $[\eta]_B$ が1.3～3.5dl/g、プロピレン- α -オレフィン共重合体(B)とプロピレン- α -オレフィン共重合体(A)との極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$ が0.5～1.3、かつプロピレン- α -オレフィン共重合体(A)とプロピレン- α -オレフィン共重合体(B)との極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$ とそれらの重量比 W_A/W_B との積 $([\eta]_B/[\eta]_A) \cdot (W_A/W_B)$ が1.0～4.5の範囲にあることを特徴とするプロピレン系ポリマーブレンドである。

【0009】また、別の本発明は、平均粒径が20～300 μ mのチタン含有固体触媒成分、一般式 $A1R^1_mX_{3-m}$ （式中、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基を、 X はハロゲン原子を表し、 m は $3 \geq m > 1.5$ の正数である）で表される有機アルミニウム化合物、および一般式 $R^2_xR^3_ySi(OR^4)_z$ （式中、 R^2 および R^4 は炭化水素基、 R^3 は炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基を示し、 $0 \leq X \leq 2$ 、 $1 \leq Y \leq 3$ 、 $1 \leq Z \leq 3$ かつ $X+Y+Z=4$ である）で表される有機ケイ素化合物を組み合わせた立体規則性触媒の存在下に、気相中においてプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させて全重量の90～50重量%のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を生成させる第1重合工程、次いでプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを第1重合工程とは組成比を変えて共重合させ、全重量の10～50重量%のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)を生成させる第2重合工程の順に連続的に実施することを中心とする上記プロピレン系ポリマーブレンドの製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のプロピレン系ポリマーブレンドにおいて、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)は、プロピレン含有量が90～99重量%のプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのランダム共重合体である。共重合体(A)のプロピレン含有量が過小な場合、成形品の耐熱性が低下し、一方、過大な場合には難白化性が不十分となる。共重合体(A)のプ

ロピレン含有量は、好ましくは92～99重量%である。

【0011】プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の α -オレフィン成分として、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等を挙げることができ、製造コストの点からエチレンが好適である。

【0012】プロピレン系ポリマーブレンドの他方の成分、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)は、プロピレン含有量が55～90重量%のプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのランダム共重合体である。共重合体(B)のプロピレン含有量が過大な場合、成形品の低温での耐衝撃性が不十分となり、一方、過小な場合には、透明性が低下する。共重合体(B)の好ましいプロピレン含有量は、55～85重量%である。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の α -オレフィン成分として、前記共重合体(A)と同様の化合物を挙げることができ、ここでもエチレンが好適である。

【0013】プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)は、135℃のテトラリン中で測定した極限粘度 $[\eta]_B$ が1.3～3.5dl/g、より好ましくは1.5～3.0dl/gの範囲にあり、かつプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の同一条件で測定した極限粘度 $[\eta]_A$ に対する極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$ が0.5～1.3、好ましくは0.6～1.2の範囲にある。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度 $[\eta]_B$ は直接測定できないので、直接測定可能なプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の極限粘度 $[\eta]_A$ および最終生成物であるプロピレン系ポリマーブレンドの極限粘度 $[\eta]_{WHOLE}$ 、ならびにプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の重量% W_B から、下記式により求める。

$$[\eta]_B = \{[\eta]_{WHOLE} - (1 - W_B/100)[\eta]_A\} / (W_B/100)$$

【0014】プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度 $[\eta]_B$ は、成形サイクル性および成型品の透明性に影響し、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)とプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)との極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$ は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)への分散性に影響する。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度 $[\eta]_B$ が大きいほど成形サイクル性が低下する。また、プロピレン- α -オレフィンランダム(A)との極限粘度比が大きすぎると透明性が低下し、小さすぎると低温での耐衝撃性が不足し、目的とする特性を達成できない。

【0015】本発明のプロピレン系ポリマーブレンドにおいて、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体

(A)とプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)との重量比 W_A/W_B は、前記した両共重合体の極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$ との積、 $([\eta]_B/[\eta]_A) \cdot (W_A/W_B)$ が1.0~4.5の範囲となる比率である。両共重合体の重量比と極限粘度比との積は、組成物の難白化性を表す指標であり、その値が小さくなると難白化性は改善されるが、耐熱性や剛性の低下が大きくなり、一方、大きくなると目的とする難白化性の改善効果が得られない。プロピレン系ポリマーブレンドの具体的な組成は、ポリマーブレンドの重量基準でプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)90~50重量%およびプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)10~50重量%である。

【0016】上記諸特性を満足する本発明のプロピレン系ポリマーブレンドは、透明性、難白化性および低温での耐衝撃性が優れた成形品の製造用原料として好適に使用することができる。

【0017】本発明のプロピレン系ポリマーブレンドは、上記の諸特性を満足すればいかなる方法で製造してもよいが、前記した気相中における2段連続重合法を採用することにより好適に製造することができる。

【0018】この2段連続重合法は、平均粒径が20~300 μm のチタン含有固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、および有機ケイ素化合物を組み合わせた立体規則性触媒の存在下に、気相中においてプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させて所定量のかつ所定の組成比を有するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を生成させる第1重合工程、次いでプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとをそれらの組成比を変えて共重合させて残部のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)を生成させる第2重合工程、を順に連続的に実施することからなる。

【0019】上記製造方法において、チタン含有固体触媒成分として、マグネシウム化合物、シリカ化合物、アルミナ等の無機担体やポリスチレン等の有機担体にチタン化合物を担持させたもの、またかかる担持体に必要に応じてエーテル類、エステル類などの電子供与性化合物を反応させた平均粒径が20~300 μm の範囲のものを公知の触媒を含めて使用することができる。

【0020】たとえば、マグネシウム化合物-アルコール溶液をスプレー造粒して固体成分を部分乾燥した後、乾燥固体成分をハロゲン化チタンおよび電子供与性化合物で処理したチタン含有固体触媒成分(特開平3-119003号公報)、マグネシウム化合物をテトラヒドロフラン/アルコール/電子供与体に溶解させ、 TiCl_4 単独または電子供与体の組み合わせで析出させたマグネシウム担体を、さらにハロゲン化チタンおよび電子供与性化合物で処理したチタン含有固体触媒成分(特開平4-103604号公報)などが挙げられる。

【0021】チタン含有触媒成分は、平均粒径が20~

300 μm 、好ましくは20~150 μm のものを用いる。チタン含有触媒成分の平均粒径が過小な場合、得られるプロピレン系ポリマーブレンドのパウダーの流動性が著しく損なわれ、重合器の器壁や攪拌翼等への付着による重合系内の汚染や重合器から排出されたパウダーの搬送が困難になる等、安定運転の大きな妨げとなる。また、チタン含有触媒成分は、正規分布における均一度が2.0以下の粒径分布を有するものが好ましい。均一度が大きくなるとプロピレン系ポリマーブレンドのパウダー流動性が悪化して連続での安定運転が困難となる。

【0022】有機アルミニウム化合物として、一般式が $\text{AlR}^1_m\text{X}_{3-m}$ (式中 R^1 は、炭素数1~20の炭化水素基を、 X はハロゲン原子を表し、 m は $3 \geq m > 1.5$ の正数である)で表される有機アルミニウム化合物を用いることができる。

【0023】具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- n -プロピルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリ- i -ブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、ジ- n -プロピルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、エトキシジエチルアルミニウム等を挙げることができ、好ましくはトリエチルアルミニウムを使用する。これら有機アルミニウム化合物は1種の単独あるいは2種以上の混合物として使用することができる。

【0024】有機ケイ素化合物としては、一般式 $\text{R}^2_x\text{R}^3_y\text{Si}(\text{OR}^4)_z$ (式中 R^2 および R^4 は炭化水素基、 R^3 は炭化水素基あるいはヘテロ原子を含む炭化水素基を表し、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 3$ かつ $x+y+z=4$ である)で表される有機ケイ素化合物が使用される。

【0025】具体的にはメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、 t -ブチルトリメトキシシラン、 t -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ- t -ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等を挙げることができる。好ましくは、ジイソブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ- t -ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシランおよびジフェニルジメトキシシランが使用される。これらの有機ケイ素化合物は1種の単独あるいは2種以上の混合物として使用することができる。

る。

【0026】前記チタン含有固体触媒成分、有機アルミニウム化合物および有機ケイ素化合物を組み合わせた立体規則性触媒を、第1重合工程のプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合に用いるが、チタン含有固体触媒に α -オレフィンを予め反応させて予備活性化処理して用いることが好ましい。

【0027】チタン含有固体触媒成分の予備活性化処理は、前記本重合に用いる有機アルミニウム化合物と同様の有機アルミニウム化合物の存在下または非存在下に実施できるが、通常チタン含有固体触媒成分中のチタン原子1モルに対して有機アルミニウム化合物を0.1~40モル、好ましくは0.3~20モルの範囲で用い、10~80℃で10分~48時間かけてチタン含有固体触媒成分1グラム当たり0.1~100グラム、好ましくは0.5~50グラムの α -オレフィンを反応させる。好ましい有機アルミニウム化合物はトリエチルアルミニウムである。

【0028】予備活性化処理においては、予め前記本重合に用いる有機ケイ素化合物と同様の有機ケイ素化合物を有機アルミニウム化合物1モルに対して0.01~10モル、好ましくは0.05~5モルの範囲で用いてもよい。好ましい有機ケイ素化合物は、ジイソブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシランおよびジフェニルジメトキシシランなどである。

【0029】チタン含有固体触媒成分の予備活性化処理に用いられる α -オレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等であり、これらは単独のみならず、他のオレフィンとの2種以上の混合物であってもよい。また、その重合に際して生成するポリマーの分子量を調節するために水素等の分子量調節剤を併用することもできる。

【0030】チタン含有固体触媒成分の予備活性化処理に用いられる不活性溶剤は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンおよび流動パラフィン等の液状飽和炭化水素やジメチルポリシロキサン等の構造を持ったシリコンオイル等重合反応に著しく影響を及ぼさない不活性溶剤である。これらの不活性溶剤は1種の単独溶剤または2種以上の混合溶剤のいずれでもよい。これらの不活性溶剤の使用に際しては重合に悪影響を及ぼす水分、イオウ化合物等の不純物を取り除いた後で使用する

ことが好ましい。

【0031】本発明のプロピレン系ポリマーブレンドの製造方法において、上記の方法で予備活性化処理したチタン含有固体触媒成分の存在下に、気相中においてプロ

ピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合する第1重合工程、次いで第1重合工程とはプロピレン含有率を変えてプロピレンと α -オレフィンとの共重合を行う第2重合工程を連続実施する。第1重合工程は気相重合には限定されずにスラリー重合や塊状重合を採用することもできるが、それに連続する第2重合工程が気相重合であることが好ましいことから、本発明においては第1重合工程も気相重合を採用する。第2重合工程としてスラリー重合や塊状重合を採用した場合、共重合体が溶液中に溶出し、安定運転の継続が困難となる。

【0032】プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の重合条件は重合形式で異なるが、気相重合の場合、一定量のパウダーを混合攪拌しながら予備活性化処理したチタン含有固体触媒成分、有機アルミニウム成分および有機ケイ素化合物からなる立体規則性触媒の存在下、重合温度20~120℃、好ましくは40~100℃、重合圧力大気圧~9.9MPa、好ましくは0.59~5.0MPaの条件下にプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンを供給してプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を重合する。有機アルミニウム化合物とチタン含有固体触媒成分の使用率(モル比)はAl/Ti=1~500、好ましくは10~300である。この場合、チタン含有固体触媒成分のモル数は、チタン含有固体触媒成分中のに存在する実質的なTiグラム原子数をいう。

【0033】有機ケイ素化合物と有機アルミニウム成分の使用率(モル比)はAl/Si=1~10、好ましくは1.5~8である。Al/Siモル比が過大な場合、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の低結晶成分が増加し、プロピレン系ポリマーブレンドの剛性が不十分となると共にパウダーの流動性が低下して安定運転の継続が困難となる。また、Al/Siモル比が過小な場には重合活性が著しく低下し、生産性が低下する。

【0034】プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の分子量の調節には、重合時に水素のような分子量調節剤の使用が可能であり、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の極限粘度が本発明の要件を満たすように実施される。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)を重合後、生成したパウダーの一部を抜き出し、極限粘度($[\eta]_0$)、メルトフローレート(MFR)ならびに触媒単位重量当たりの重合収量の測定に供する。

【0035】第1重合工程のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の重合に引き続いて、重合温度20~120℃、好ましくは40~100℃、重合圧力大気圧~9.9MPa、好ましくは0.59~5.0MPaの条件下で、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの混合モノマーの組成比を第1重合工程とは変えて共重合させてプロピレン- α -オレフィンランダム

共重合体(B)を生成させる第2重合工程を実施する。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)中の α -オレフィン単位含有量はモノマーガス中の α -オレフィンモノマーとプロピレンモノマーのガスモル比を制御して、共重合体中の α -オレフィン単位含有量が10~45重量%になるように調節する。

【0036】一方、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(A)の重量に対するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の重量は、重合時間の調節や一酸化炭素や硫化水素等の触媒の重合活性調節剤を使用して、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の重量を1.0~50重量%に調節する。さらに、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の分子量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の極限粘度($[\eta]_B$)が前記プロピレン系ポリマーブレンドの要件を満たすように水素のような分子量調節剤をプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体(B)の重合時に加えて調節される。

【0037】重合方式は、回分式、反連続式あるいは連続式のいずれでも採用できるが、工業的には連続式重合が好ましい。

【0038】第2重合工程の終了後に、重合系からモノマーを除去して粒子状ポリマーを得ることができる。得られたポリマーを極限粘度($[\eta]_{\text{WHOLE}}$)、 α -オレフィン含量の測定ならびに触媒単位重量当たりの重合収量の測定に供する。

【0039】本発明のプロピレン系ポリマーブレンドは、射出成形、押し出し成形など各種成形法により種々の形状を有する成形品の原料に供することができる。成形に際しては、プロピレン系ポリマーブレンドに、必要に応じて従来のポリオレフィンに用いられている公知の酸化防止剤、中和剤、帯電防止剤、耐候剤、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等の無機充填剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0040】

【実施例】本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明する。

1) 各種物性測定法

実施例および比較例において採用した測定方法は下記のとおりである。

a) 極限粘度($d1/g$): 溶媒としてテトラリン(テトラヒドロナフタレン)を用い135℃の温度条件下、自動粘度測定装置(AVS2型、三井東圧(株)製)を使用して測定した。

b) チタン含有固体触媒成分の粒度(μm)および均一度: マスターサイザー(MALVERN社製)を用いて測定した粒度分布から算出した平均粒径を粒度とし、また60%篩下の粒径を10%篩下の粒径で割った値を均一度とした。

c) エチレン単位含有率(重量%): 赤外線吸収スペクト

ル法により測定した。

d) メルトフローレート($g/10分$): JIS K-7210に準拠して測定した。

【0041】2) チタン含有固体触媒成分の調製

a) チタン含有固体触媒成分: A-1

窒素置換したSUS製オートクレーブに、95.3gの無水 $MgCl_2$ および352mlの乾燥EtOHを入れ、この混合物を攪拌下に105℃に加熱し溶解させた。1時間攪拌後、この溶液を105℃に加熱した加圧窒素(1.1 MPa)で二流体スプレーノズルに送入了。窒素ガスの流量は38リットル/分であった。スプレー塔中に冷却用液体窒素を導入し、塔内温度を-15℃に保持した。生成物を塔内底部に導入した冷却ヘキサン中に集め256gを得た。生成物の分析結果から、この担体の組成は出発溶液と同じ $MgCl_2 \cdot 6EtOH$ であった。担体に用いるため、篩い分けを行い45~212 μm の粒径で球形な担体205gを得た。得られた担体を室温で、181時間、3リットル/分の流量の窒素を用いて通気乾燥して組成が $MgCl_2 \cdot 1.7EtOH$ の乾燥担体を得た。

【0042】ガラスフラスコ中において、乾燥担体20g、四塩化チタン160ml、精製1,2-ジクロルエタン240mlを混合し、攪拌下に100℃に加熱した後、ジイソブチルフタレート6.8ml加え、さらに100℃で2時間加熱した。デカンテーションにより液相部を除き、再び、四塩化チタン160ml、精製1,2-ジクロルエタン320mlを加えた。100℃に1時間加熱保持した後、デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後、乾燥してチタン含有固体触媒成分: A-1を得た。得られたチタン含有固体触媒成分: A-1の平均粒径は115 μm であり、その分析値は、 Mg : 19.5重量%、 Ti : 1.6重量%、 Cl : 59.0重量%、ジイソブチルフタレート: 4.5重量%であった。

【0043】b) チタン含有固体触媒成分: A-2

窒素置換したSUS製オートクレーブに、精製灯油1050ml、無水 $MgCl_2$ 15g、乾燥エタノール36.3gおよび界面活性剤(商品名エマゾール320、花王アトラス(株)製)4.5gを入れた後、この混合物を800rpmで攪拌しながら昇温し120℃にて30分間保持した。溶融混合物を高速で攪拌しながら、内径5mmのテフロン製チューブを使用して、-10℃に冷却した精製灯油1.5リットルを張り込んだ3リットルの攪拌付きフラスコに移送した。生成物を濾過後、ヘキサンで充分洗浄して担体を得た。

【0044】担体15gを室温下、四塩化チタン300mlに懸濁させた後、ジイソブチルフタレート2.6mlを添加し、混合物の溶液を120℃まで昇温した。120℃の温度で2時間攪拌混合した後、固体物を濾過し、再び300mlの四塩化チタンに懸濁させた。懸濁溶液を1

30℃で2時間攪拌混合した後、固体物を濾過し精製ヘキサンにて十分に洗浄して、チタン含有固体触媒成分：A-2を得た。得られたチタン含有固体触媒成分：A-2の平均粒径は72μmであり、その分析値は、Mg；21.1重量%、Ti；2.4重量%、Cl；64.5重量%、ジイソブチルフタレート；5.3重量%であった。

【0045】C) チタン含有固体触媒成分：A-3
マグネシウムエトキシシド300g、2-エチルヘキシルアルコール550mlおよびトルエン600mlの混合物を0.20MPaの二酸化炭素雰囲気下に93℃で3時間攪拌した後、更にトルエン800mlおよびn-デカン800mlを加え、炭酸マグネシウム溶液を得た。トルエン800ml、クロロベンゼン60ml、テトラエトキシシラン18ml、四塩化チタン17mlおよびイソパールG（平均炭素数10のイソパラフィン系炭化水素、沸点156～176℃）200mlの混合溶液を30℃に5分間攪拌した中に、前記調製した炭酸マグネシウム溶液100mlを添加した。

【0046】さらに5分間攪拌した後、テトラヒドロフラン44mlを添加し、60℃で1時間攪拌した。攪拌を停止し上澄み液を除去後、生成した固体をトルエン100mlで洗浄し、得られた固体にクロロベンゼン200mlと四塩化チタン200mlを添加し、135℃で1時間攪拌した。攪拌を停止し、上澄み液を除去後、クロロベンゼン500ml、四塩化チタン200mlおよびフタル酸ジ-n-ブチル4.2mlを添加し135℃で1.5時間攪拌した。上澄み液を除去後、トルエン1200ml、イソパールG1600ml、ヘキサン800mlで順次固体を洗浄して比較用のチタン含有固体触媒成分：A-3を採取した。得られたチタン含有固体触媒成分：A-3の平均粒径は16.2μmであり、その分析値は、Mg；17.0重量%、Ti；2.3重量%、Cl；55.0重量%、フタル酸ジ-n-ブチル；7.5重量%であった。

【0047】3) チタン含有固体触媒成分の予備活性化処理

内容積15リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、40℃での動粘度が7.3センチストークスである飽和炭化水素溶剤（CRYSTOL-52、エッソ石油(株)製）8.3リットル、トリエチルアルミニウム525mmol、ジイソプロピルジメトキシシラン80mmol、前項で調製したチタン含有固体触媒成分700gを室温で加えた後、40℃まで加温し、プロピレン分圧0.15MPaで7時間反応させ、予備活性化処理を行った。分析の結果、チタン含有固体触媒成分1g当りプロピレン3.0gが反応していた。

【0048】4) 第1重合工程

添付図1に示すフローシートにおいて、攪拌羽根を有する横型重合器(L/D=6、内容積100リットル)に上記予備活性化処理したチタン含有固体触媒成分を0.5g

/hr、有機アルミニウム化合物としてトリエチルアルミニウムおよび有機ケイ素化合物としてジイソプロピルジメトキシシランを表1～表3に示すA1/S1モル比となるように連続的に供給した。表1～表3に示すC2/C3モル比のプロピレン-エチレンの混合ガスを反応温度65℃、反応圧力2.2MPa、攪拌速度40rpmの条件を維持しながら連続供給し、さらに反応器の気相中の水素濃度を表1～表3に示すH2/C3モル比に維持するように水素ガスを循環配管2より連続的に供給し、生成ポリマーすなわちプロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(A)の極限粘度を制御して分子量を調節した。

【0049】反応熱は配管3から供給される原料プロピレンの気化熱により除去した。重合器から排出される未反応ガスは配管4を通して反応器系外で冷却、凝縮させて本重合器1に還流した。本重合器で得られたプロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(A)は、重合体の保有レベルが反応容積の50容積%となる様に配管5を通して重合器1から連続的に抜き出し第2重合工程の重合器10に供給した。この時、配管5からプロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(A)の一部を間欠的に抜き出して、エチレン含有量、極限粘度および触媒単位重量当りの重合体収量を求める試料とした。触媒単位重量当りの重合体収量は重合体中のMg分の誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP法)により測定した。

【0050】5) 第2重合工程

攪拌羽根を有する横型重合器10(L/D=6、内容積100リットル)に第1重合工程からのプロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(A)およびエチレン-プロピレン混合ガスを連続的に供給し、エチレンとプロピレンの共重合を行った。反応条件は攪拌速度40rpm、温度60℃、圧力2.2MPaであり、気相のガス組成を表1～表3に示すエチレン/プロピレン(C2/C3)モル比および水素/エチレン(H2/C2)モル比に調節した。プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(B)の重合量を調節するための重合活性抑制剤として一酸化炭素、およびプロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(B)の分子量を調節するための水素ガスを配管7よりそれぞれ供給した。

【0051】反応熱は配管6から供給される原料液状プロピレンの気化熱で除去した。重合器から排出される未反応ガスは、配管8を通して反応器系外で冷却、凝縮させて本共重合工程に還流させた。共重合工程で生成したプロピレン系ポリマーブレンドは、重合体の保有レベルが反応容積の50容積%となるように配管9で重合器10から抜き出した。プロピレン系ポリマーブレンドの生産速度は8～12kg/hrであった。

【0052】抜き出されたプロピレン系ポリマーブレンドはモノマーを除去し、一部は極限粘度([η]_{WHOLE})の測定、および赤外によるプロピレン-α-オレフィンラ

ンダム共重合体(B)中のエチレンの測定、ならびにICP法による重合体中のMg分の測定によるコポリマー成分の重合比率の測定に供した。さらに、プロピレン系ポリマーブレンドのパウダーの圧縮度を下記式より算出し、その流動性を評価した。

圧縮度=(固め見掛け密度-ゆるみ見掛け密度)×100/
固め見掛け密度
圧縮度の値が低い程パウダーの流動性は良い。

【0053】チタン含有固体触媒成分の種類、第1重合工程におけるAl/Siモル比、エチレン/プロピレンモル比および水素/プロピレンモル比、ならびに第2重合工程におけるエチレン/プロピレンモル比および水素/エチレンモル比を、表1～表3に示すように変えて実施例1～6および比較例1～8の試料を得た。諸物性の測定結果を、表1～表3に示す。

【0054】6) 射出成形品の製造

上記で得られたパウダー4kgにフェノール系熱安定剤0.004kg、ステアリン酸カルシウム0.004kgを加え高速攪拌式混合機(ヘンシェルミキサー)を用いて、室温下に10分混合し、混合物をスクリー口径40mmの押出造粒機を用いて造粒した。次いで、造粒物からJIS形のテストピースを射出成形機を用いて溶融樹脂温度

230℃、金型温度50℃で作成した。得られたテストピースを湿度50%、室温23℃の室内で72時間状態調整して下記の方法に基づき諸物性値を測定し、結果を表1～表3中に示した。

【0055】a) 曲げ弾性率(MPa): JIS K 7203に準拠して測定した。

b) ヘイズ: 上記条件で調整した25×50×1mmの平板状のサンプルを用い、ASTM D 1003に準拠して測定した。

10 c) アイゾット衝撃値: JIS K 6758に準拠して測定した。

d) 衝撃白化: 上記条件で調整した50×50×2mmの平板状のサンプルをデュボン衝撃試験機(東洋精機製)を用い、下記の条件下で荷重を落とし、その衝撃により平板に生じる白化点の直径を測定した。

撃芯先端半径 0.635cmR

受け台内径 3.81cmφ

荷重 500g

荷重落下高さ 1m

20 【0056】

【表1】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
珪素含有固体触媒成分	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2
平均粒径 μm	115	115	115	115	115	72
均一度	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74	1.69
予備活性化処理						
Al/Ti/Si(モル比)	2/1/0.3	→	→	→	→	→
珪素	珪素	→	→	→	→	→
反応量 g-珪素/g-触媒	2	→	→	→	→	→
第1重合工程						
Al/Si(モル比)	5	5	6	6	6	5
重合圧力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
重合温度 $^{\circ}\text{C}$	65	65	65	65	65	65
DE/C3(モル比) $\times 10^{-3}$	8.4	8.5	5.5	25	9.8	2.1
C2/C3(モル比)	0.021	0.020	0.014	0.011	0.008	0.016
共重合体(A)						
生成量 η 重量%	79.8	75.0	71.0	71.3	63.7	78.0
極限粘度 $[\eta]$ dl/g	2.1	2.1	2.3	1.8	2.1	2.7
珪素含有率 重量%	97.0	97.0	98.5	98.5	98.5	97.0
珪素珪素率 MPa g/10分	2.2	2.3	1.5	6	2.6	0.5
第2重合工程						
重合圧力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
重合温度 $^{\circ}\text{C}$	60	60	60	60	60	60
C2/C3(モル比)	0.15	0.34	0.32	0.32	0.30	0.28
DE/C2(モル比)	0.38	0.40	0.25	1.05	0.38	0.71
共重合体(B)						
生成量 η 重量%	20.2	25.0	29.0	28.7	36.3	23.0
珪素含有率 重量%	75	63	65	65	66	67
極限粘度 $[\eta]$ dl/g	2.1	2.1	2.3	1.8	2.2	2.4
珪素珪素率 MPa g/10分	2.2	2.3	1.5	6.0	2.3	1.0
珪素系珪素珪素						
η_{rel}/η_0	4.0	3.0	2.4	2.5	1.8	3.4
極限粘度 $[\eta]_{\text{rel}}$ dl/g	2.1	2.1	2.3	1.8	2.1	2.1
極限粘度比 $[\eta]_{\text{rel}}/[\eta]_0$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.89
$([\eta]_{\text{rel}}/[\eta]_0) \times (\eta_{\text{rel}}/\eta_0)$	4.0	3.0	2.4	2.5	1.8	3.0
珪素珪素率 MPa g/10分	2.2	2.3	1.5	6.0	2.5	0.6
パウダー流動性						
ゆるみ密度 g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36	0.34	0.42
固め密度 g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36	0.35	0.43
パウダー圧縮度 %	0	0	0	0	2.9	2.3
成形品物性						
曲げ弾性率 MPa	600	530	550	570	590	500
ヘイズ %	44	46	45	44	43	44
1分衝撃値(0 $^{\circ}\text{C}$) kJ/m ²	10.8	33	>50	12	>50	>50
(-20 $^{\circ}\text{C}$)	5.6	9.7	14.5	5.1	>50	13.8
衝撃白化径 mm	11	10.5	12.2	12.5	11.5	11

【0057】

【表2】

		比 較 例			
		1	2	3	4
ナタン含有固体触媒成分		A-1	→	→	→
平均粒径	μm	115	→	→	→
均一度		1.74	→	→	→
予備活性化処理					
Al/Ti/Si(モル比)		2/1/0.3	→	→	→
オレフィン		プロピレン	→	→	→
反応量 g-トリマ-/g-触媒		2	→	→	→
第1重合工程					
Al/Si(モル比)		6	6	6	6
重合圧力	MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
重合温度	℃	65	65	65	65
H2/C3(モル比) × 10 ⁻³		82	71	5.3	6.4
C2/C3(モル比)		0	0.022	0	0.014
共重合体(A)					
生成量 \bar{W}_A	重量%	75.0	79.0	88.2	89.1
極限粘度 $[\eta]_A$	dL/g	1.5	1.6	2.3	2.2
ポリマー含有率	重量%	100.0	97.0	100.0	98.5
ポリアリレートMFR _A	g/10分	16	14.5	1.4	1.8
第2重合工程					
重合圧力	MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
重合温度	℃	60	60	60	60
C2/C3(モル比)		0.32	0.63	0.4	0.85
H2/C2(モル比)		0.06	0.06	0.21	0.88
共重合体(B)					
生成量 \bar{W}_B	重量%	25.0	21.0	11.8	10.0
ポリマー含有率	重量%	65	55	62	50
極限粘度 $[\eta]_B$	dL/g	2.9	2.9	2.3	1.8
ポリアリレートMFR _B	g/10分	0.4	0.4	1.4	5.3
ポリマー系トリマ-ブレンド					
\bar{W}_A/\bar{W}_B		3.0	3.8	7.5	8.9
極限粘度 $[\eta]_{blend}$	dL/g	1.8	1.9	2.3	2.2
極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$		1.9	1.8	1.0	0.84
$([\eta]_B/[\eta]_A) \times (\bar{W}_A/\bar{W}_B)$		5.8	6.8	7.5	7.5
ポリアリレートMFR _{blend}	g/10分	6.4	6.8	1.4	1.8
パウダー流動性					
ゆるみ密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36
固め密度	g/ml	0.36	0.36	0.36	0.36
パウダー圧縮度	%	0	0	0	0
成形品の物性					
曲げ弾性率	MPa	750	550	860	650
ヘイズ	%	92	92	68	60
アイゾット衝撃値(0℃)	kJ/m ²	10	7.8	7.8	6.5
(-20℃)		6.3	5.3	5.3	3
衝撃白化径	mm	24.2	22	18	17

【0058】

【表3】

比 較 例				
	5	6	7	8
チタン含有固体触媒成分	→	→	→	A-9
平均粒径 μm	→	→	→	16.2
均一度	→	→	→	2.2
予備活性化処理				
Al/Ti/Si(モル比)	→	→	→	→
オレフィン	→	→	→	→
反応量 g- C_3H_6 /g-触媒	→	→	→	→
第1重合工程				
Al/Si(モル比)	6	6	6	6
重合圧力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
重合温度 $^{\circ}\text{C}$	65	85	65	65
H ₂ /C ₃ (モル比) $\times 10^{-3}$	6.1	35	4.0	2.8
C ₂ /C ₃ (モル比)	0.014	0.023	0.005	0.006
共重合体(A)				
生成量 V_A 重量%	89.1	69.7	88.5	69.7
極限粘度 $[\eta]_A$ dl/g	2.2	1.7	2.4	2.6
プロピレン含有率 重量%	98.5	96.8	99.5	98.5
プロピレンMFR _A g/10分	1.8	7.6	1.1	0.7
第2重合工程				
重合圧力 MPa	2.2	2.2	2.2	2.2
重合温度 $^{\circ}\text{C}$	60	60	60	60
C ₂ /C ₃ (モル比)	0.06	0.14	0.05	0.34
H ₂ /C ₂ (モル比)	0.89	0.004	0.31	0.49
共重合体(B)				
生成量 V_B 重量%	10.0	20.0	11.5	30.3
プロピレン含有率 $Wt\%$	85	75	86	59
極限粘度 $[\eta]_B$ dl/g	1.8	4.2	2.1	2.4
プロピレンMFR _B g/10分	5.3	0.036	2.1	1.5
プロピレン系ポリマーブレンド				
V_A/V_B	8.9	3.5	7.7	2.3
極限粘度 $[\eta]_{blend}$ dl/g	2.2	2.1	2.36	2.3
極限粘度比 $[\eta]_B/[\eta]_A$	0.84	2.5	0.88	0.92
$([\eta]_B/[\eta]_A) \times (V_A/V_B)$	7.5	8.5	6.8	2.1
プロピレンMFR _{blend} g/10分	1.8	2.6	1.2	1.4
パウダー流動性				
ゆるみ密度 g/ml	0.36	0.36	0.36	0.46
固め密度 g/ml	0.36	0.36	0.36	0.37
パウダー圧縮度 %	0	0	0	19.6 *1
成形品の物性				
曲げ弾性率 MPa	600	530	850	
ヘイズ %	50	74	59	
アイゾット衝撃値(0 $^{\circ}\text{C}$) kJ/m ²	5	11.8	6.1	
(-20 $^{\circ}\text{C}$)	2.7	7	3.3	
衝撃白化径 mm	10	14	12	

*1 最終的には運転停止に至る。

【0059】

【発明の効果】本発明の前記物性要件を満足するプロピレン系ポリマーブレンドから得られた成形品は、透明性、難白化性および低温での耐衝撃性ならびにそれらのバランスが優れている。また本発明のプロピレン系ポリマーブレンドの製造方法は、連続工程であるので極めて

生産性が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた連続重合装置のフローシート。

【符号の説明】

- 1 および 10：重合器
- 2：水素配管
- 3：原料プロピレン配管
- 4 および 8：未反応ガス配管
- 5 および 9：重合体抜き出し配管
- 6：原料混合ガス配管

【図 1】

